

552, 283

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日  
2004年11月11日 (11.11.2004)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2004/097921 A1

(51)国際特許分類7:

H01L 21/316

(21)国際出願番号:

PCT/JP2004/005251

(22)国際出願日:

2004年4月13日 (13.04.2004)

(25)国際出願の言語:

日本語

(26)国際公開の言語:

日本語

(30)優先権データ:

特願2003-121587 2003年4月25日 (25.04.2003) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED)  
[JP/JP]; 〒1078481 東京都港区赤坂五丁目3番6号  
Tokyo (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 菊屋晋吾  
(HISHIYA, Shingo) [JP/JP].

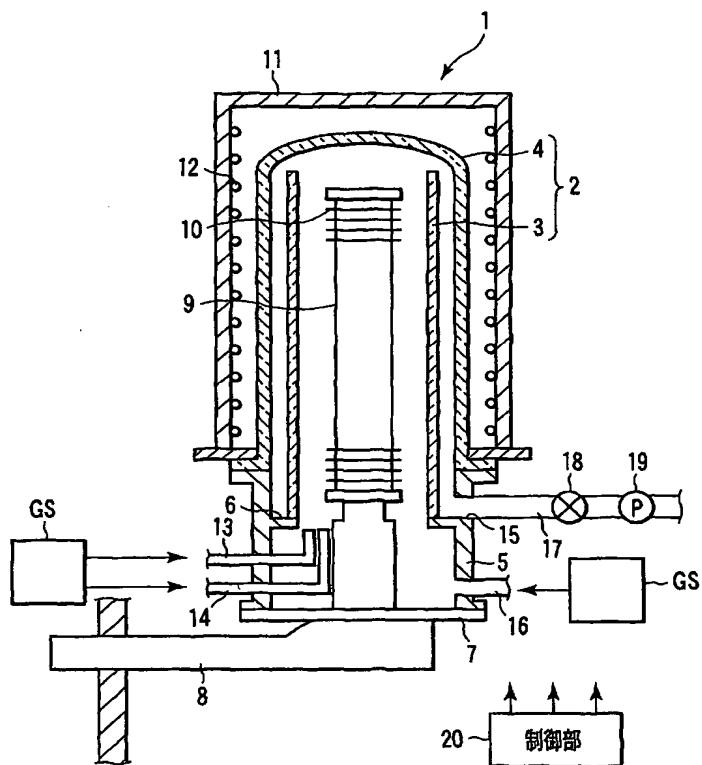
(74)代理人: 鈴江武彦, 外(SUZUYE, Takehiko et al.); 〒  
1000013 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号 鈴江  
特許総合法律事務所内 Tokyo (JP).

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

[続葉有]

(54)Title: METHOD AND APPARATUS FOR PROCESSING ORGANOSILOXANE FILM

(54)発明の名称: オルガノシロキサン膜を処理する方法及び装置



20...CONTROL UNIT

(57)Abstract: A method and an apparatus for processing an organosiloxane film is disclosed which enables to obtain an interlayer insulating film with a low dielectric constant by a thermal treatment at a low treatment temperature. A semiconductor wafer (10) onto which a coating film is applied is loaded into a reaction tube (2) of a thermal treatment apparatus (1). After stabilizing the inside of the reaction tube (2) at a certain pressure, hydrogen is introduced into an inner tube (3) through an acid gas-introducing tube (13) and the coating film is heated in an acidic atmosphere. Next, the temperature within the reaction tube (2) is raised to a certain point, and the coating film of the semiconductor wafer (10) is heated in an acidic atmosphere. Then, after exhausting the gas from the reaction tube (2), ammonia is introduced into the inner tube (3) through an alkaline gas-introducing tube (14) and the coating film is heated in an alkaline atmosphere.

[続葉有]

WO 2004/097921 A1



SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,

**添付公開書類:**  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

**(57) 要約:**

熱処理温度の低い熱処理により低誘電率の層間絶縁膜を得ることができるオルガノシロキサン膜を処理する方法及び装置を提供する。

塗布膜が形成された半導体ウエハ(10)を熱処理装置(1)の反応管(2)内にロードする。続いて、反応管(2)内を所定の圧力で安定させ、酸性ガス導入管(13)から水素を内管(3)内に導入して塗布膜酸性雰囲気下でを加熱する。その後、反応管(2)内を所定の温度に昇温するとともに、半導体ウエハ(10)の塗布膜を酸性雰囲気下で加熱する。次に、反応管(2)内のガスを排出し、アルカリ性ガス導入管(14)からアンモニアを内管(3)内に導入して塗布膜を加熱して、塗布膜をアルカリ性雰囲気下で加熱する。

## 明細書

## オルガノシロキサン膜の処理方法及び装置

## 技術分野

本発明は、ポリシロキサン系の薬液の塗布膜が配設された被処理基板に対して熱処理を行って塗布膜を焼成することにより、オルガノシロキサン膜を処理する方法及び装置に関する。

## 背景技術

L S I の高速化に伴い、層間絶縁膜には、その比誘電率を低くすることが求められている。低誘電率の層間絶縁膜としてオルガノシロキサン膜が知られている。オルガノシロキサン膜を形成する場合、例えば、被処理基板である半導体ウエハ上に、有機官能基を有するポリシロキサン系の薬液の塗布膜が、スピンドルコーティングによって形成される。次に、ウエハに対して熱処理（焼成処理）が行われ、塗布膜が焼成される。

例えば、特開 2001-308089 号公報は、このようなオルガノシロキサン膜を形成する方法を開示する。この方法では、塗布膜の焼成処理は、例えば、400°C ~ 450°C の温度で、約 30 分行われる。また、有機官能基の分解を防ぐため、焼成処理は窒素雰囲気下で行われる。

特開 2003-158126 号公報（公開日 2003 年 5 月 30 日）は、オルガノシロキサン膜を形成する改良された方法を開示する。この方法では、焼成処理において、アンモニアと水との混合ガス、酸化二窒素ガス、または水素ガスが

触媒ガスとして使用される。これにより、処理温度を300℃～400℃に下げることが可能となる。

#### 発明の開示

本発明は、低い熱処理温度で低誘電率の層間絶縁膜を得ることができるオルガノシロキサン膜の処理方法及び装置を提供することを目的とする。

また、本発明は、低温且つ短時間の熱処理により低誘電率の層間絶縁膜を得ることができるオルガノシロキサン膜の処理方法及び装置を提供することを目的とする。

本発明の第1の視点は、オルガノシロキサン膜を処理する方法であって、

有機官能基を有するポリシロキサン系の薬液の塗布膜が配設された被処理基板を反応室内に搬入する工程と、

前記反応室内で前記被処理基板に対して熱処理を行って前記塗布膜を焼成する工程と、

を具備し、前記熱処理は、

前記反応室内を第1ph且つ第1処理温度の雰囲気に設定しながら前記塗布膜を加熱する第1加熱工程と、前記第1phは前記塗布膜の加水分解反応を促進するように選択されることと、

前記第1加熱工程後、前記反応室内を第2ph且つ第2処理温度の雰囲気に設定しながら前記塗布膜を加熱する第2加熱工程と、前記第2phは前記塗布膜の縮合反応を促進するよう選択されることと、  
を具備する。

本発明の第2の視点は、オルガノシロキサン膜を処理する方法であって、

有機官能基を有するポリシロキサン系の薬液の塗布膜が配設された被処理基板を反応室内に搬入する工程と、

前記反応室内で前記被処理基板に対して熱処理を行って前記塗布膜を焼成する工程と、

を具備し、前記熱処理は、

前記反応室内を第1p h且つ第1処理温度の雰囲気に設定しながら前記塗布膜を加熱する第1加熱工程と、前記第1p hは前記反応室内に酸性ガスを供給することにより4.5未満に設定される共に、前記第1処理温度は25°C～400°Cに設定されることと、

前記第1加熱工程後、前記反応室内から前記酸性ガスをページするページ工程と、

前記ページ工程後、前記反応室内を第2p h且つ第2処理温度の雰囲気に設定しながら前記塗布膜を加熱する第2加熱工程と、前記第2p hは前記反応室内にアルカリ性ガスを供給することにより7より大きく設定される共に、前記第2処理温度は150°C～400°Cに設定されることと、  
を具備する。

本発明の第3の視点は、有機官能基を有するポリシロキサン系の薬液の塗布膜が配設された被処理基板に対して熱処理を行って前記塗布膜を焼成することにより、オルガノシロキサン膜を処理する装置であって、

前記被処理基板を収納する反応室と、

前記反応室内の温度を調整する温度調整部と、  
前記反応室内の pH を調整するように、酸性ガス及びアルカリ性ガスを選択的に前記反応室内に供給する pH 調整ガス供給部と、  
前記反応室内を排気する排気部と、  
前記温度調整部、前記 pH 調整ガス供給部、及び前記排気部を制御する制御部と、  
を具備する。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の実施形態に係る縦型熱処理装置を示す縦断側面図。

図 2 は、本発明の実施形態に係る熱処理方法のレシピを示す図。

図 3 は、塗布膜の加水分解反応及び縮合反応の相対速度と、反応室内の雰囲気の pH との関係を示す図。

図 4 は、実験で使用した本発明の実施形態に係る熱処理条件の実施例を示す図。

図 5 は、図 4 に示す実施例で得られた熱処理温度と形成された膜の比誘電率との関係を示す図。

図 6 は、本発明の実施形態に係る熱処理条件の実施例を示す図。

#### 発明を実施するための最良の形態

L S I の多層配線化及び微細化に伴い、層間絶縁膜には、低誘電率特性の他に、処理温度の低温化が求められている。これは、多層になると、既に形成された膜が、その後の熱処

理による熱履歴を繰り返し受けてしまうので、その熱履歴をできるだけ低減するためである。また、半導体製造技術分野では、処理時間の短縮化が常に求められている。しかし、処理温度を低くしたり、処理時間を短くしたりすると、塗布膜の熱処理が十分に行われず、低誘電率の層間絶縁膜が得られなくなるおそれがある。

具体的には、ポリシロキサン系の薬液を用いた場合、処理温度を低くし且つ処理時間を短くすると、次のような理由から、絶縁膜について低誘電率が得られにくい。即ち、焼成処理（熱処理）は、塗布液を塗布した状態で存在する（-SiOH）同士を反応させて（-Si-O-Si-）を生成しようとするものである。塗布膜に与える熱エネルギーが少ないと、塗布膜全体に亘ってこの反応が十分に行き渡らない。このため、（-SiOH）が膜中に多く残存し、低誘電率が得られない。

以下に、このような知見に基づいて構成された本発明の実施形態について図面を参照して説明する。

図1は本発明の実施の形態に係るバッチ式縦型熱処理装置を示す縦断側面図である。図1に示すように、この熱処理装置1は、長手方向が垂直方向に向けられた略円筒状の反応管（反応室）2を具備する。反応管2は、両端が開口した内管3と、内管3を覆うと共に内管3と一定の間隔を有するようになされた有天井の外管4とから構成された二重管構造を有する。内管3及び外管4は、耐熱材料、例えば、石英により形成される。

外管 4 の下方には、筒状に形成されたステンレス鋼（SUS）からなるマニホールド 5 が配設される。マニホールド 5 は、外管 4 の下端と気密に接続される。内管 3 は、マニホールド 5 の内壁から突出すると共に、マニホールド 5 と一体に形成された支持リング 6 に支持される。

マニホールド 5 の下方には蓋体 7 が配置され、ポートエレベータ 8 により蓋体 7 は上下動可能に構成される。ポートエレベータ 8 により蓋体 7 が上昇すると、マニホールド 5 の下端部のポートが閉鎖される。

蓋体 7 には、例えば、石英からなるウエハポート 9 が載置される。ウエハポート 9 は、塗布膜が形成された半導体ウエハ 10（被処理基板）が、垂直方向に所定の間隔をおいて複数枚収容可能に構成される。塗布膜は、例えば、有機官能基を有するポリシロキサンを含む塗布液をスピンドルコートィングすることにより半導体ウエハ 10 に形成される。この塗布膜を熱処理装置 1 により熱処理（焼成）することにより、半導体ウエハ 10 に、層間絶縁膜、例えば、有機官能基を有するポリシロキサンからなる絶縁膜のように低誘電率の絶縁膜が形成される。

反応管 2 の周囲には、反応管 2 を取り囲むように断熱体 11 が配設される。断熱体 11 の内壁面には、例えば、抵抗発熱体からなる昇温用ヒータ 12 が配設される。この昇温用ヒータ 12 により反応管 2 の内部が所定の温度に加熱され、この結果、半導体ウエハ 10 が所定の温度に加熱される。

マニホールド 5 の側面には、反応管 2 内を酸性雰囲気下に

することが可能な酸性ガスを導入する酸性ガス導入管 13 が挿通される。酸性ガス導入管 13 は、ガス供給部 GS 内において、マスフローコントローラ（図示せず）等を介して、所定の酸性ガス供給源（図示せず）に接続される。酸性ガスとしては、例えば、水素が使用される。

例えば、図 1 に示すように、酸性ガス導入管 13 は、支持リング 6 より下方（内管 3 の下方）のマニホールド 5 の側面に挿通される。酸性ガス導入管 13 は、マニホールド 5 内で上方に折り曲げられ、内管 3 内を下方から臨むように配設される。なお、図 1 では酸性ガス導入管 13 を一つだけ描いているが、実際には複数本配設される。

また、マニホールド 5 の側面には、反応管 2 内をアルカリ性雰囲気下にすることが可能なアルカリ性ガスを導入するアルカリ性ガス導入管 14 が挿通される。アルカリ性ガス導入管 14 は、ガス供給部 GS 内において、マスフローコントローラ（図示せず）等を介して、所定のアルカリ性ガス供給源（図示せず）に接続される。アルカリ性ガスとしては、例えば、アンモニアが使用される。

例えば、図 1 に示すように、アルカリ性ガス導入管 14 は、支持リング 6 より下方（内管 3 の下方）のマニホールド 5 の側面に挿通される。アルカリ性ガス導入管 14 は、マニホールド 5 内で上方に折り曲げられ、内管 3 内を下方から臨むように配設される。なお、図 1 ではアルカリ性ガス導入管 14 を一つだけ描いているが、実際には複数本配設される。

また、マニホールド 5 の側面には、バージガスを供給する

ページガス供給管 16 が接続される。ページガス供給管 16 は、ガス供給部 GS 内において、マスフローコントローラ（図示せず）等を介して、所定のページガス供給源（図示せず）に接続される。ページガスとしては、例えば、窒素等の不活性ガスが使用される。

ガス配管 13、14、16 よりも上方で、マニホールド 5 の側面には排気口 15 が形成される。排気口 15 は支持リング 6 より上方に配置され、反応管 2 内の内管 3 と外管 4 との間に形成された空間に連通する。内管 3 で発生した排ガス等は、内管 3 と外管 4 との間の空間を通って排気口 15 に排気される。

排気口 15 には排気管 17 が気密に接続される。排気管 17 には、その上流側から、バルブ 18 と、真空ポンプ 19 とが配設される。バルブ 18 は、その開度を調整して、反応管 2 内の圧力を所定の圧力に制御する。真空ポンプ 19 は、排気管 17 を介して反応管 2 内のガスを排気すると共に、反応管 2 内の圧力を調整する。なお、排気管 17 には、トラップ、スクラバー（図示せず）等が配設される。反応管 2 から排気された排ガスは、無害化された後、熱処理装置 1 外に排気される。

ポートエレベータ 8、昇温用ヒータ 12、酸性ガス導入管 13、アルカリ性ガス導入管 14、ページガス供給管 16、バルブ 18、及び真空ポンプ 19 は、制御部 20 によって制御される。制御部 20 は、マイクロプロセッサ、プロセスコントローラ等から構成される。熱処理装置 1 の各部の温度、

圧力等が測定され、制御部 20 に伝達される。制御部 20 は、測定データに基づいて、上記各部に制御信号等を出力し、熱処理装置 1 の各部を、例えば、図 2 に示すレシピ（タイムシーケンス）に従って制御する。

次に、以上のように構成された熱処理装置 1 を用いた熱処理方法について説明する。本実施形態では、オルガノシロキサン膜の処理において、酸性ガスとして水素を用い、アルカリ性ガスとしてアンモニアを用いた場合を例に説明する。概略的には、被処理基板である半導体ウエハ上に、有機官能基を有するポリシロキサン系の薬液の塗布膜が、スピンドルコーティングによって形成される。次に、ウエハに対して熱処理（焼成処理）が行われ、塗布膜が焼成される。

まず、半導体ウエハ上に、ポリシロキサン系の薬液の塗布膜が、例えばスピンドルコーティングにより塗布され且つ乾燥されることにより形成される。この薬液は、メチル基 ( $-CH_3$ )、フェニル基 ( $-C_6H_5$ ) 及びビニル基 ( $-CH=CH_2$ ) から選ばれる官能基とシリコン原子との結合を含む。

ポリシロキサンは、加水分解性基を有するシラン化合物を触媒の存在下または非存在下にて加水分解し、縮合したものである。加水分解性基を有するシラン化合物としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-*n*-プロポキシシラン、メチルトリ-*i*sopropoxykisiliran、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニ

ルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*i s o*-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-*s e c*-ブトキシシラン、テトラ-*t e r t*-ブトキシシラン、テトラフェノキシシラン等を好ましい例として挙げることができる。

加水分解の際使用できる触媒としては酸、キレート化合物、アルカリ等が挙げられるが、特にアンモニア、アルキルアミン等のアルカリが好ましい。

ポリシロキサンの分子量は、G P C 法によるポリスチレン換算の重量平均分子量で、10万～1,000万、好ましくは10万～900万、より好ましくは20万～800万である。5万未満では、十分な比誘電率と弾性率が得られない場合があり、一方、1,000万より大きい場合は、塗膜の均一性が低下する場合がある。

ポリシロキサン系の薬液は、下記式を満たすものであることがより好ましい。

0.9 ≥ R / Y ≥ 0.2 (Rはポリシロキサン中のメチル基、フェニル基またはビニル基の原子数を示し、YはSiの原子数を示す)

ポリシロキサン系の薬液（塗布液）は、上記ポリシロキサ

ンを有機溶媒に溶解したものである。この場合に用いられる具体的な溶媒としては、例えばアルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、及びエステル系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。またこの塗布液には、ポリシロキサン以外にも界面活性剤、熱分解性ポリマー等の任意成分を必要に応じて添加してもよい。

上述のような塗布膜が形成されたウエハWに対して、熱処理装置1において次のような手順で熱処理が行われる。以下の説明において、熱処理装置1を構成する各部の動作は、制御部20によりコントロールされる。

まず、昇温用ヒータ12により、反応管2内をベーク温度及びキュア温度に亘る温度範囲（例えば、25°C～400°C）の所定の温度、本例では図2(a)に示すように200°Cに加熱する。ベーク温度とは塗布膜の脱水を行う温度で、有機官能基を有するポリシロキサンを含む塗布膜では50°C～150°Cである。キュア温度とは塗布膜の硬化を行う温度で、有機官能基を有するポリシロキサンを含む塗布膜では150°C～400°Cである。

一方、ポートエレベータ8により蓋体7を下げた状態で、塗布膜が形成された半導体ウエハ10を収容したウエハポート9を蓋体7上に載置する。次に、ポートエレベータ8により蓋体7を上昇させ、半導体ウエハ10を反応管2内にロードする。これにより、半導体ウエハ10を反応管2の内管3内に収容すると共に、反応管2を密閉する（ロード工程）。反応管2を密閉した後、バルブ18の開度を制御しつつ、

真空ポンプ 19 を駆動させて反応管 2 内のガスを排出し、反応管 2 内の減圧を開始する。反応管 2 内のガスの排出は、反応管 2 内の圧力を所定の圧力、本例では図 2 (b) に示すように 133 Pa (1 Torr) になるまで行う（安定化工程）。

反応管 2 内が所定の圧力で安定した後、第 1 加熱工程を行う。即ち、酸性ガス導入管 13 から酸性ガスとしての水素を所定量、本例では図 2 (c) に示すように 2 リットル / m i n を内管 3 内に導入して塗布膜を加熱する。このように、反応管 2 内に水素を導入することにより、反応管 2 内が酸性雰囲気になり、半導体ウエハ 10 上の塗布膜が酸性雰囲気下で加熱される。

塗布膜を 200 °C の酸性雰囲気下で所定時間加熱した後、昇温用ヒータ 12 により、反応管 2 内を所定のキュア温度（例えば、150 °C ~ 400 °C）、本例では図 2 (a) に示すように、350 °C まで反応管 2 内を昇温する。このように、反応管 2 内を昇温しながら、半導体ウエハ 10 上の塗布膜を酸性雰囲気下で加熱する。

本例では図 2 (a) に示すように、反応管 2 内の温度が 1 分間に 30 °C 上昇する (30 °C / 分) ように、昇温用ヒータ 12 を制御して反応管 2 内を昇温する。このように、第 1 加熱工程で反応管 2 内の温度をキュア温度まで昇温しているので、昇温に伴う時間を別途設ける必要がなくなり、塗布膜の焼成時間を短縮することができる。

反応管 2 内の温度が所定のキュア温度 (350 °C) になる

と、酸性ガス導入管 1 3 からの水素の供給を停止し、第 1 加熱工程を終了する。このように、第 1 加熱工程では、半導体ウエハ 1 0 上の塗布膜の加熱を、酸性雰囲気下で、反応管 2 内の温度がピーク温度以上の所定の温度から所定のキュア温度になるまで行う。

次に、バルブ 1 8 の開度を制御しつつ、真空ポンプ 1 9 を駆動すると共に、バージガス供給管 1 6 から所定量の窒素を供給して、反応管 2 内のガス（水素）を排気管 1 7 に排出する（第 1 バージ工程）。なお、反応管 2 内のガスを速く、且つ確実に排出するために、反応管 2 内のガスの排出及び窒素の供給を複数回繰り返すサイクルバージを行うことが好ましい。

反応管 2 内のガスを排出すると、バージガス供給管 1 6 からの窒素の供給を停止し、第 2 加熱工程を行う。即ち、アルカリ性ガス導入管 1 4 からアルカリ性ガスとしてのアンモニアを所定量、本例では図 2 (d) に示すように 2 リットル／min を内管 3 内に導入して塗布膜を加熱する。このように、反応管 2 内にアンモニアを導入することにより、反応管 2 内がアルカリ性雰囲気になり、半導体ウエハ 1 0 上の塗布膜がアルカリ性雰囲気下で加熱される。この加熱により塗布膜が焼成され、半導体ウエハ 1 0 に層間絶縁膜（オルガノシロキサン膜）が形成される。

ここで、有機官能基を有するポリシロキサンを含む塗布液が塗布されることにより形成された塗布膜の焼成（熱処理）について説明する。有機官能基を有するポリシロキサンを含

む塗布膜に熱エネルギーが加えられると、まず、加水分解反応が起こり、続いて縮合反応が起こる。この結果、塗布膜が焼成され、低誘電率の層間絶縁膜が形成される。

図3は、塗布膜の加水分解反応及び縮合反応の相対速度と、反応室内の雰囲気の  $p\text{h}$  との関係を示す図である。図3に示すように、加水分解反応は、酸性雰囲気下、特に、 $p\text{h} < 4.5$  のような酸性雰囲気下で行うことにより、その相対速度が速くなる。即ち、酸性雰囲気下とすることにより、塗布膜の加水分解反応が進行しやすくなる。

一方、縮合反応は、 $p\text{h} > 4.5$  で行うことにより、その相対速度が速くなる。即ち、 $p\text{h} > 4.5$  とすることにより、塗布膜の縮合反応が進行しやすくなる。特に、縮合反応は、 $p\text{h} = 8$  付近で行うことにより、その反応速度が相対的に最も速くなる。また、反応管2内を $p\text{h} > 4.5$  の酸性雰囲気下に制御するよりも、アルカリ性雰囲気下 ( $p\text{h} > 7$ ) に制御する方が容易である、このため、縮合反応は、アルカリ性雰囲気下 ( $p\text{h} > 7$ ) で行なうことが好ましい。

従って、熱処理の初期（加水分解反応時）においては、反応管2内が $p\text{h} < 4.5$  のような酸性雰囲気下であることが好ましい。熱処理の後期（縮合反応時）においては、反応管2内がアルカリ性雰囲気下であることが好ましい。

本実施形態では、第1加熱工程において酸性雰囲気下で加熱しているので、加水分解反応を促進することができる。また、第2加熱工程においてアルカリ性雰囲気下で加熱しているので、縮合反応を促進することができる。このため、熱処

理（焼成反応）が促進され、熱処理温度を、例えば、従来の400°C～450°Cから350°Cのように低くしても、焼成反応が十分に進行し、低誘電率の層間絶縁膜を得ることができる。また、熱処理時間が短くなっても、焼成反応が十分に進行し、低誘電率の層間絶縁膜を得ることができる。

再び、熱処理方法の工程の説明に戻り、次に、バルブ18の開度を制御しつつ、真空ポンプ19を駆動すると共に、ページガス供給管16から所定量の窒素を供給して、反応管2内のガス（アンモニア）を排気管17に排出する（第2ページ工程）。なお、反応管2内のガスを速く、且つ確実に排出するために、反応管2内のガスの排出及び窒素の供給を複数回繰り返すサイクルページを行うことが好ましい。続いて、反応管2内の圧力を常圧に戻し、ポートエレベータ8により蓋体7を下降させることにより、半導体ウエハ10をアンロードする（アンロード工程）。

本実施形態の効果を確認するため、異なる熱処理条件で形成された層間絶縁膜の比誘電率を測定する実験を行った。具体的には、塗布膜が形成された半導体ウエハ10を、熱処理装置1を用いて熱処理（焼成）する際の第2加熱工程において、異なる加熱温度及び加熱時間を使用した。図4は、この実験で使用した本発明の実施形態に係る熱処理条件の実施例を示す図である。図4に示すように、第2加熱工程における加熱温度及び加熱時間を、実施例1では350°C、30分、実施例2では350°C、15分、実施例3では350°C、5分、実施例4では300°C、30分とした。

塗布膜は、有機官能基を有するポリシロキサンを含む塗布液を半導体ウエハ10にスピンドルコーティングすることにより形成した。塗布膜を熱処理することにより得られた層間絶縁膜にアルミニウム或いはアルミニウムとカッパーとが混合された電極パターンを形成してサンプルを作成した。このサンプルの層間絶縁膜の比誘電率を、100 kHzの周波数で、LCRメータを用いてCV法により測定した。

図5は、図4に示す実施例で得られた熱処理温度と形成された膜の比誘電率との関係を示す図である。また、比較例として、図5中に、従来の窒素雰囲気下で塗布膜を焼成した場合の層間絶縁膜の比誘電率も示す。比較例の第2加熱工程における加熱時間は60分とした。

図5に示すように、加熱温度を従来の400°C以上から350°Cや300°Cに低くしても低誘電率の層間絶縁膜を形成できることが確認された。また、加熱時間（第2加熱工程での熱処理時間）を5分間と短くしても低誘電率の層間絶縁膜を形成できることが確認された。このように、低い熱処理温度で低誘電率の層間絶縁膜を得ることができたのは、塗布膜の加水分解反応及び縮合反応が促進可能なpH雰囲気下に反応管2内を制御することにより、焼成反応が十分に進行したためと考えられる。また、熱処理時間が5分のように短くなつても、低誘電率の層間絶縁膜を得ることができたのは、塗布膜の加水分解反応及び縮合反応が促進可能なpH雰囲気下に反応管2内を制御することにより、焼成反応が十分に進行したためと考えられる。

更に、本実施形態の効果を確認するため、異なる熱処理条件で形成された層間絶縁膜の比誘電率を測定する別の実験を行った。具体的には、塗布膜が形成された半導体ウエハ10を、熱処理装置1を用いて熱処理（焼成）する際の第1加熱工程及び第2加熱工程において、異なる加熱温度及び加熱時間を使用した。図6は、この実験で使用した本発明の実施形態に係る熱処理条件の実施例を示す図である。

図6に示すように、第1加熱工程における加熱温度及び加熱時間を、実施例5では150℃、5分、実施例6では（200℃、5分）+（350℃、5分）、実施例7では350℃、5分とした。即ち、実施例6では、200℃で5分間維持した後、350℃まで5分間で昇温して、更に350℃で5分間維持した。また、第2加熱工程における加熱温度及び加熱時間を、実施例5では300℃、30分、実施例6では350℃、30分、実施例7では350℃、30分とした。

この結果、実施例5は実施例4とほぼ同一の比誘電率を示した。実施例6及び実施例7は実施例1乃至実施例3とほぼ同一の比誘電率を示した。このため、第1加熱温度を150℃～350℃としても、低誘電率の層間絶縁膜を得られることが確認された。

以上説明したように、本実施形態によれば、塗布膜の加水分解反応及び縮合反応が促進可能なp-h雰囲気下に反応管2内を制御する。これにより、塗布膜の焼成反応が十分に進行し、低い熱処理温度で低誘電率の層間絶縁膜を得ることができる。また、低温且つ短時間の熱処理により低誘電率の層間

絶縁膜を得ることができる。また、本実施形態によれば、第1加熱工程中に反応管2内の温度をキュア温度まで上昇させているので、熱処理時間を短くすることができる。

なお、本発明は、上記の実施形態に限られず、種々の変形、応用が可能である。以下、本発明に適用可能な実施形態について説明する。

上記実施形態では、有機官能基を有するポリシロキサンを含む塗布液をスピンドルコートィングして半導体ウエハ10に塗布膜を形成し、形成した塗布膜を焼成することにより層間絶縁膜を形成する。上述のように、有機官能基を有するポリシロキサンを含む塗布液としては、例えば、有機官能基を有するポリシロキサンが有機溶媒に溶解された溶液が使用される。また、この溶液中に、界面活性剤等の任意成分が添加されていてもよい。このように形成された層間絶縁膜としては、例えば、ポーラス-メチルシリセスキオキサン（ポーラス-MSQ：Porous-Methyl Silsesquioxane）やMSQがある。ポーラス-MSQからなる層間絶縁膜には、例えば、20nm以下の分子若しくは原子サイズの空孔が形成される。

上記実施形態では、第1加熱工程で反応管2内を酸性雰囲気下とし、第2加熱工程で反応管2内をアルカリ性雰囲気下とする。しかし、第1加熱工程は、塗布膜の加水分解反応を促進可能なpH雰囲気下であればよい。また、第2加熱工程は、塗布膜の縮合反応を促進可能なpH雰囲気下であればよい。例えば、第2加熱工程をpH=6のような弱酸性雰囲気下としてもよい。

上記実施形態では、酸性ガスとして水素を使用し、アルカリ性ガスとしてアンモニアを使用する。しかし、酸性ガス及びアルカリ性ガスは、塗布膜の焼成に悪影響を及ぼすことなく、反応管2内のp hを変化させることができるものであればよい。例えば、酸性ガスとして、水素に代えて酸化窒素、酸化二窒素、モノシラン、ジシランを使用することができる。また、アルカリ性ガスとして、アンモニアに代えてトリメチルアミンを使用することができる。

上記実施形態では、第1加熱工程において、第2加熱工程における所定の温度まで反応管2内を昇温する。代わりに、例えば、第1ページ工程において反応管2内を昇温することもできる。

上記実施形態では、アンロード温度が350℃のように、ロード温度とは異なる。しかし、アンロード温度とロード温度とは同一温度にしてもよい。この場合、連続的に熱処理する場合の時間を短縮することができる。

上記実施形態では、反応管2が内管3と外管4とから構成された二重管構造のバッチ式縦型熱処理装置が使用される。本発明はまた、内管3を有しない単管構造のバッチ式熱処理装置に適用することもできる。本発明は更に、枚葉式の熱処理装置に適用することもできる。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、基板上に形成されたポリシロキサン系の塗布膜を熱処理して層間絶縁膜を形成するにあたり、低い熱処理温度でも低誘電率の層間絶縁膜を得ることができる。

## 請求の範囲

1. オルガノシロキサン膜を処理する方法であつて、  
有機官能基を有するポリシロキサン系の薬液の塗布膜が配  
設された被処理基板を反応室内に搬入する工程と、  
前記反応室内で前記被処理基板に対して熱処理を行つて前  
記塗布膜を焼成する工程と、  
を具備し、前記熱処理は、  
前記反応室内を第1 pH且つ第1処理温度の雰囲気に設定  
しながら前記塗布膜を加熱する第1加熱工程と、前記第1 pH  
は前記塗布膜の加水分解反応を促進するよう選択される  
ことと、  
前記第1加熱工程後、前記反応室内を第2 pH且つ第2処  
理温度の雰囲気に設定しながら前記塗布膜を加熱する第2加  
熱工程と、前記第2 pHは前記塗布膜の縮合反応を促進する  
よう選択されることと、  
を具備する。

2. 請求の範囲1に記載の方法において、  
前記熱処理において、酸性ガス及びアルカリ性ガスを選択  
的に前記反応室内に供給することにより、前記反応室内のp  
hを調整する。

3. 請求の範囲2に記載の方法において、  
前記酸性ガスは水素を具備し、前記アルカリ性ガスはアン  
モニアを具備する。

4. 請求の範囲1に記載の方法において、  
前記第1 pHは酸性の値で、前記第2 pHはアルカリ性の

値である。

5. 請求の範囲 1 に記載の方法において、

前記第 1 処理温度は前記塗布膜の脱水を行う温度及び硬化を行う温度に亘る温度範囲から選択され、前記第 2 処理温度は前記塗布膜の硬化を行う温度範囲から選択される。

6. 請求の範囲 5 に記載の方法において、

前記第 1 処理温度は 25°C ~ 400°C で、前記第 2 処理温度は 150°C ~ 400°C である。

7. 請求の範囲 5 に記載の方法において、

前記第 1 処理温度は、前記第 1 加熱工程の開始時よりも終了時の方が高く、前記終了時において前記第 2 処理温度と実質的に等しい。

8. オルガノシロキサン膜を処理する方法であつて、

有機官能基を有するポリシロキサン系の薬液の塗布膜が配設された被処理基板を反応室内に搬入する工程と、

前記反応室内で前記被処理基板に対して熱処理を行つて前記塗布膜を焼成する工程と、

を具備し、前記熱処理は、

前記反応室内を第 1 pH 且つ第 1 処理温度の雰囲気に設定しながら前記塗布膜を加熱する第 1 加熱工程と、前記第 1 pH は前記反応室内に酸性ガスを供給することにより 4.5 未満に設定される共に、前記第 1 処理温度は 25°C ~ 400°C に設定されることと、

前記第 1 加熱工程後、前記反応室内から前記酸性ガスをページするページ工程と、

前記ページ工程後、前記反応室内を第2p h且つ第2処理温度の雰囲気に設定しながら前記塗布膜を加熱する第2加熱工程と、前記第2p hは前記反応室内にアルカリ性ガスを供給することにより7より大きく設定される共に、前記第2処理温度は150°C～400°Cに設定されることと、  
を具備する。

9. 有機官能基を有するポリシロキサン系の薬液の塗布膜が配設された被処理基板に対して熱処理を行って前記塗布膜を焼成することにより、オルガノシロキサン膜を処理する装置であって、

前記被処理基板を収納する反応室と、  
前記反応室内の温度を調整する温度調整部と、  
前記反応室内のp hを調整するように、酸性ガス及びアルカリ性ガスを選択的に前記反応室内に供給するp h調整ガス供給部と、

前記反応室内を排気する排気部と、  
前記温度調整部、前記p h調整ガス供給部、及び前記排気部を制御する制御部と、  
を具備する。

10. 請求の範囲9に記載の装置において、  
前記酸性ガスは水素を具備し、前記アルカリ性ガスはアンモニアを具備する。

11. 請求の範囲9に記載の装置において、  
前記制御部は、前記熱処理において、  
前記反応室内を第1p h且つ第1処理温度の雰囲気に設定

しながら前記塗布膜を加熱する第1加熱工程と、前記第1pHは前記塗布膜の加水分解反応を促進するように選択されることと、

前記第1加熱工程後、前記反応室内を第2pH且つ第2処理温度の雰囲気に設定しながら前記塗布膜を加熱する第2加熱工程と、前記第2pHは前記塗布膜の縮合反応を促進するように選択されることと、

を実行するように設定される。

12. 請求の範囲11に記載の装置において、

前記第1pHは酸性の値で、前記第2pHはアルカリ性の値である。

13. 請求の範囲11に記載の装置において、

前記第1処理温度は25°C～400°Cで、前記第2処理温度は150°C～400°Cである。

14. 請求の範囲11に記載の装置において、

前記第1処理温度は、前記第1加熱工程の開始時よりも終了時の方が高く、前記終了時において前記第2処理温度と実質的に等しい。

15. 請求の範囲9に記載の装置において、

前記制御部は、前記熱処理において、

前記反応室内を第1pH且つ第1処理温度の雰囲気に設定しながら前記塗布膜を加熱する第1加熱工程と、前記第1pHは前記反応室内に酸性ガスを供給することにより4.5未満に設定される共に、前記第1処理温度は25°C～400°Cに設定されることと、

前記第1加熱工程後、前記反応室内から前記酸性ガスをページするページ工程と、

前記ページ工程後、前記反応室内を第2p h且つ第2処理温度の雰囲気に設定しながら前記塗布膜を加熱する第2加熱工程と、前記第2p hは前記反応室内にアルカリ性ガスを供給することにより7より大きく設定される共に、前記第2処理温度は150°C～400°Cに設定されることと、  
を実行するように設定される。

1 / 4

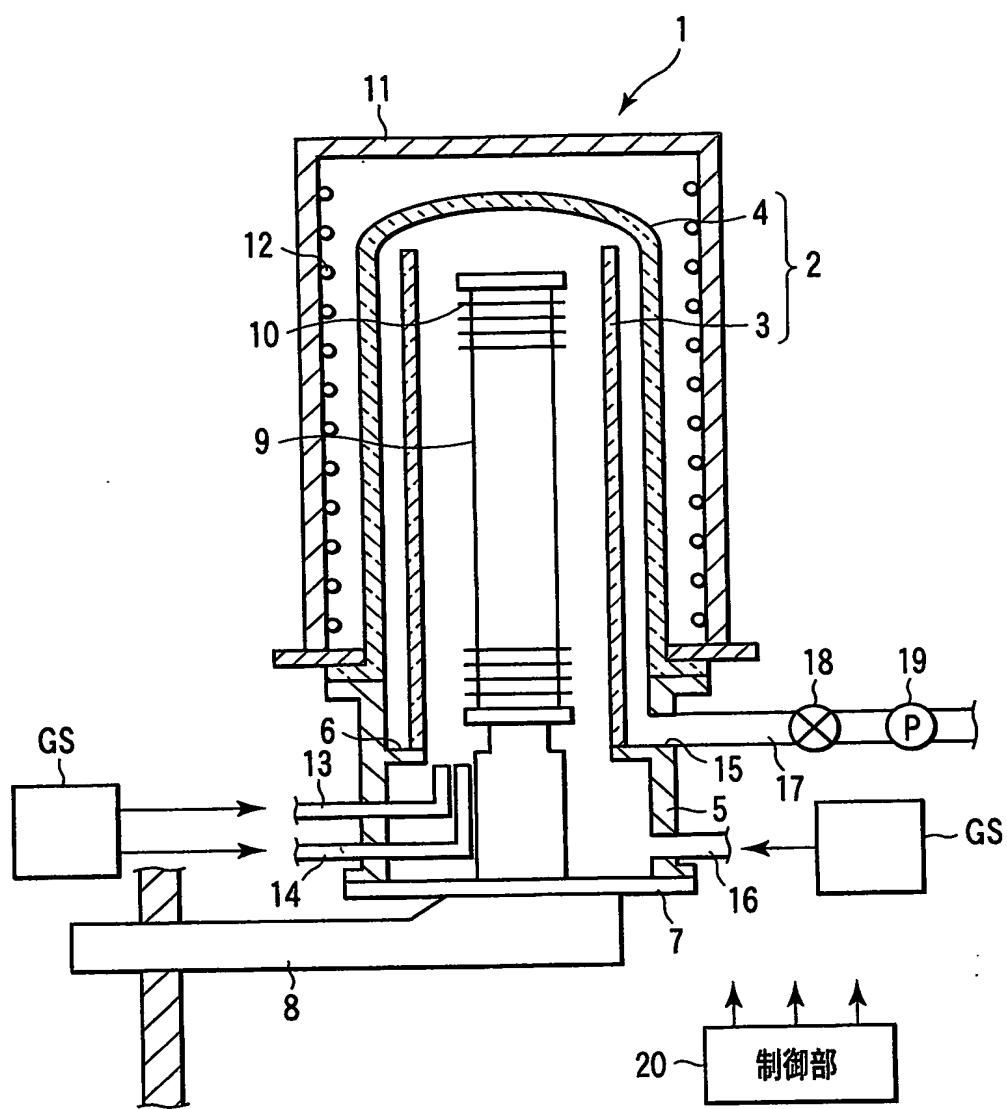


FIG. 1

2 / 4

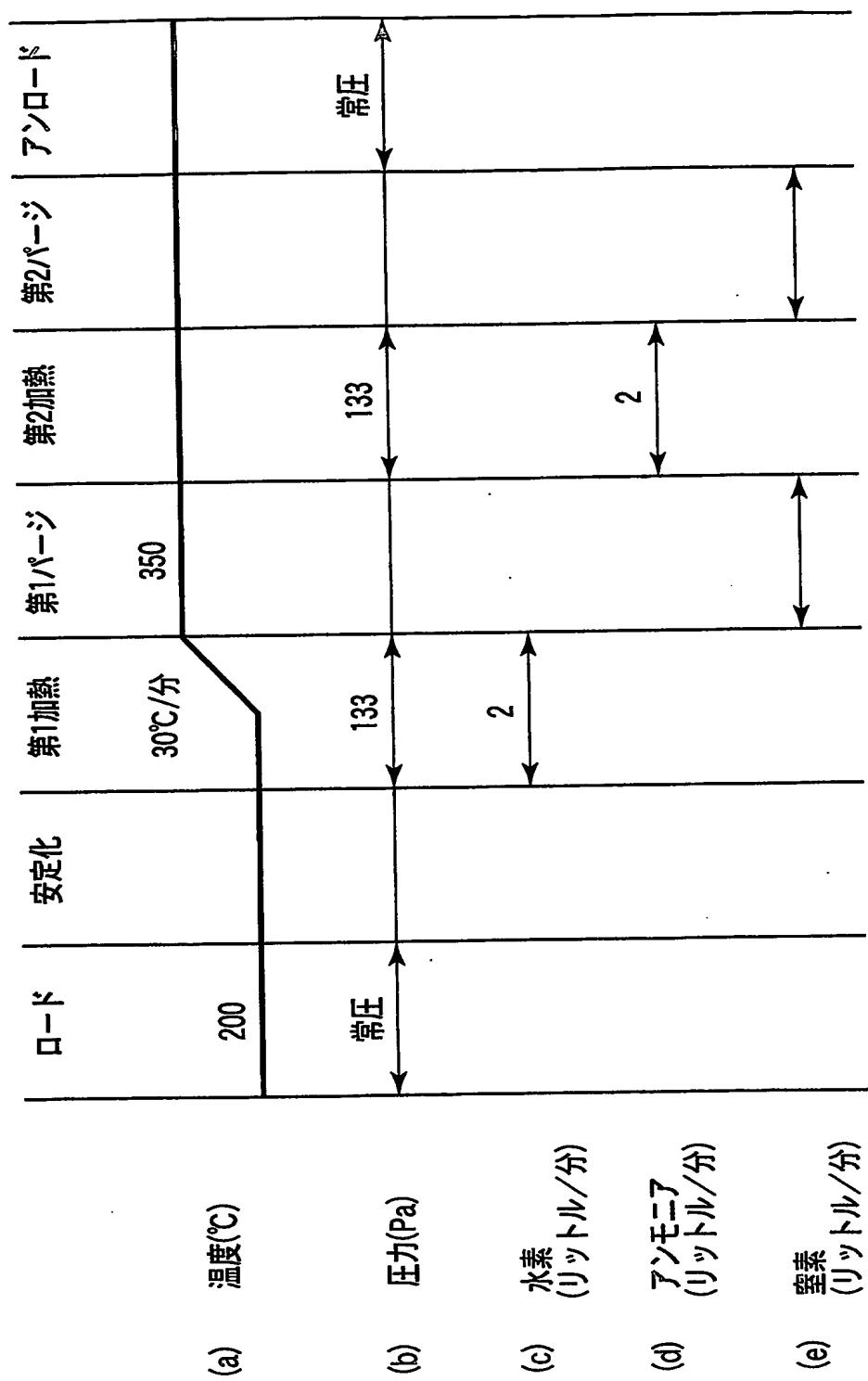


FIG. 2

3 / 4

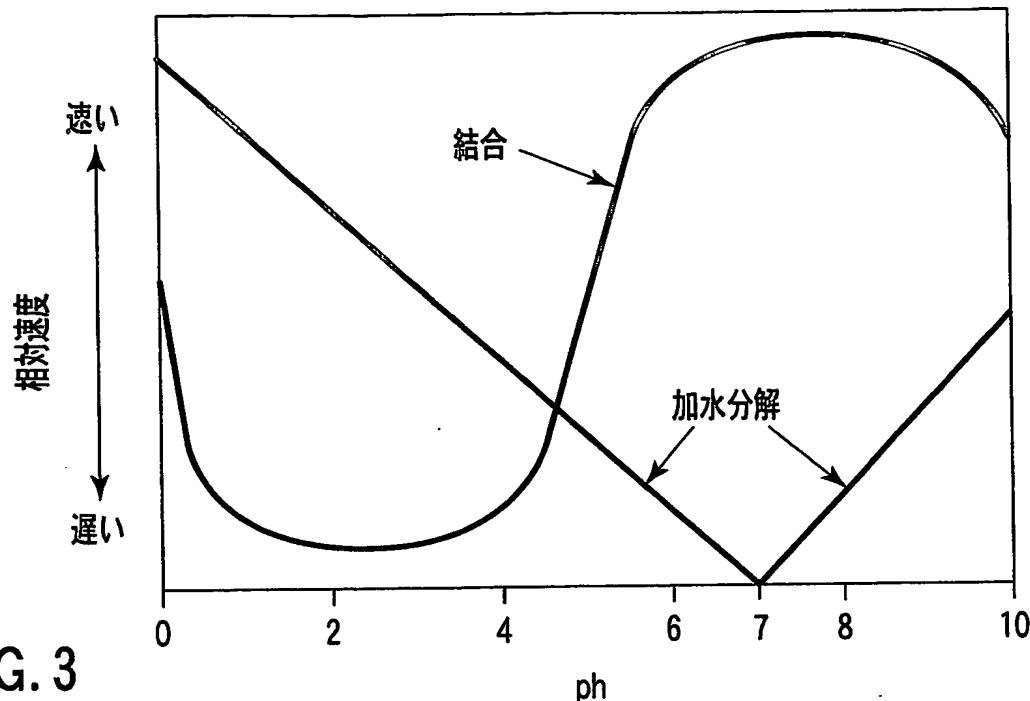


FIG. 3

	第1加熱			第2加熱	
	温度	加熱時間	昇温時間	温度	時間
実施例1	200°C	5分	5分	350°C	30分
実施例2	200°C	5分	5分	350°C	15分
実施例3	200°C	5分	5分	350°C	5分
実施例4	200°C	5分	3、4分	300°C	30分

FIG. 4

4 / 4

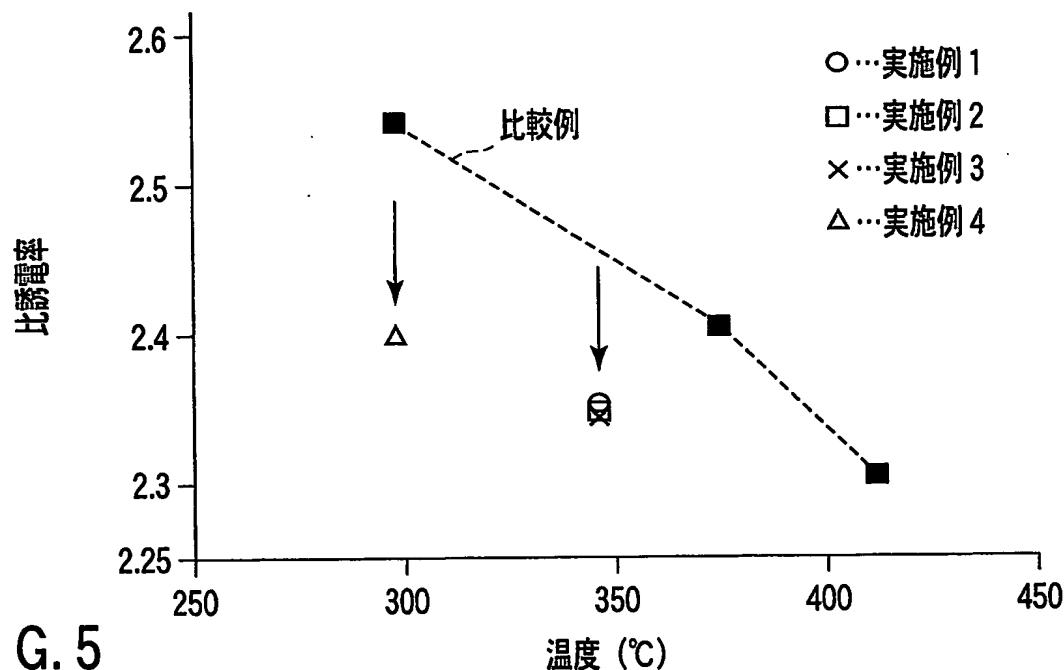


FIG. 5

	第1加熱			第2加熱	
	温度	加熱時間	昇温時間	温度	時間
実施例 5	150°C	5分	5分	300°C	30分
実施例 6	200°C (350°C)	5分 (+5分)	5分	350°C	30分
実施例 7	350°C	5分	---	350°C	30分

FIG. 6

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.C1<sup>7</sup> H01L21/316

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1<sup>7</sup> H01L21/316

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 03/021658 A1 (Tokyo Electron Ltd.), 13 March, 2003 (13.03.03), Full description; page 5, line 14 to page 14, line 6; Fig. 1 & JP 2003-158126 A Par. Nos. [0012] to [0030]; Fig 1	1-15
A	JP 7-283212 A (Dow Corning Corp.), 27 October, 1995 (27.10.95), Par. Nos. [0007] to [0031] & US 5547703 A column 1, line 60 to column 5, line 41 & EP 677872 A1	1-15

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search  
05 July, 2004 (05.07.04)Date of mailing of the international search report  
20 July, 2004 (20.07.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005251

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-501674 A (Allied Signal Inc.), 15 January, 2002 (15.01.02), Page 9, line 22 to page 14, line 24 & WO 98/46526 A full description; page 6, line 9 to page 11, line 24 & US 6503850 B1	1-15

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' H01L 21/316

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' H01L 21/316

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 03/021658 A1 (東京エレクトロン株式会社), 2003.03.13 明細書5頁14行-14頁6行, 図1 & JP 2003-158126 A, 【0012】-【0030】 , 図1	1-15
A	JP 7-283212 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 1995.10.27, 【0007】-【0031】 & US 5547703 A, 1欄60行-5欄41行 & EP 677872 A1	1-15

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

05.07.2004

## 国際調査報告の発送日

20.7.2004

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官（権限のある職員）

和瀬田 芳正

4R 2929

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-501674 A (アライドシグナル・インコーポレーテッド) 2002.01.15, 9頁22行-14頁24行 & WO 98/46526 A, 明細書6頁9行-11頁24行 & US 6503850 B1	1-15